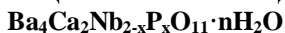


ратуры сложный оксид $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{TiO}_8$ становится преимущественно протонным проводником.

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФОРМЫ ПРОТОНСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ



Обрубова А.В., Анохина И.А., Белова К.Г., Анимца И.Е.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время перовскитоподобные фазы, а именно соединения со структурным разупорядочением в кислородной подрешетке привлекают интерес в качестве электролитов. Дефицитные фазы вследствие наличия вакансий в анионной подрешетке могут поглощать воду (водород) из окружающей среды и поэтому способны к протонной проводимости. Одним из наиболее изученных соединений данного класса является сложный оксид $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}[\text{V}_\text{o}^\text{s}]_1$, который в сухой атмосфере проявляет кислород-ионную проводимость, а во влажной при температурах ниже 500°C , интеркалирует воду и становится протонным проводником. Нами исследуется влияние изовалентного замещения $\text{Nb}^{5+} \rightarrow \text{P}^{5+}$ в катионной подрешетке на термические свойства.

По стандартной керамической технологии ранее нами был осуществлен синтез системы $\text{BaO}-\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$). Проведена рентгенографическая аттестация полученных соединений. Область гомогенности для ниобатов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$, как установлено, находится в пределах $0.0 \leq x \leq 0.5$, для твердых растворов определены параметры решетки.

Проведено исследование электропроводности при варьировании термодинамических параметров внешней среды (T , $p\text{H}_2\text{O}$). На зависимостях проводимости для всех образцов в атмосфере обогащенной парами воды при температурах ниже 600°C наблюдается повышение проводимости относительно сухой атмосферы, достигающее 1 порядка величины на 400°C , что характерно и для $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и связано с появлением протонного вклада переноса.

Методами термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии доказана способность исследуемых составов к диссоциативному поглощению воды из газовой фазы. Для установления типа кислородно-водородных группировок, образующихся в структуре предварительно гидратированных сложных оксидов, были проведены исследования методом ИК-спектроскопии. В ходе взаи-

модействия твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ с парами воды происходит диссоциативное внедрение H_2O в структуру с образованием OH^- -групп. Энергетическая неэквивалентность гидроксогрупп, различающихся расположением в структуре сложного оксида и, соответственно, длинами связи O-H обуславливает их различную термическую стойкость и проявляется в стадийности эффектов выделения воды в экспериментах по термогравиметрии.

Таким образом можно считать, что эффект скачка проводимости во влажной атмосфере обусловлен именно присутствием протонов. Твердые растворы $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) являются протонными проводниками.

ХИМИЧЕСКАЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРОТОНПРОВОДЯЩИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ СОСТАВА $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

Лягаева Ю.Г., Медведев Д.А., Плаксин С.В., Демин А.К.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Протонные электролиты на основе BaCeO_3 привлекают повышенное внимание из-за особенностей их транспортных свойств. Будучи оксидными соединениями, эти системы в контакте с водородсодержащими компонентами газовой фазы проявляют протонную проводимость, а в зависимости от термодинамических условий могут проявлять чисто ионный транспорт. Последний факт открывает возможность использования таких систем в качестве электролитов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Однако в настоящее время информация о термической и химической совместимости протонпроводящих электролитов с электродными материалами ограничивается лишь несколькими исследованиями. Различия в термическом поведении между электролитом и катодом и образование фаз взаимодействия приводят к сильной деградации главных электрохимических характеристик ТОТЭ (напряжение открытой цепи, выходная мощность, эффективность). Цель настоящей работы – исследование химической активности катодных материалов и их термического сродства с протонным $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ электролитом.

Однофазный $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ порошок был получен по цитрат-нитратной технологии с последующим синтезом при 1150°C в течение 5 ч. Керамический образец с плотностью $\sim 96,5\%$ для исследования терми-